

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

10/532570

EP 03/11680



REC'D 16 DEC 2003

WIPO PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 50 061.4

Anmeldetag: 25. Oktober 2002

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zur racemoselektiven Darstellung von
isolierbaren ansa-Metallocenbiphenolatkomplexen
mit kürzeren Isomerisierungszeiten

IPC: C 07 C, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Wallner

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Ursprüngliche Fassung
NICHTS ändern!

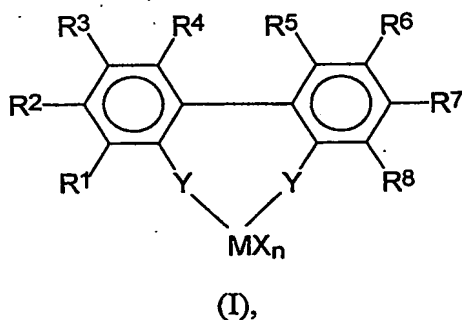
Basell Polyolefine GmbH

DE072501

LU6061

"Verfahren zur racemoselektiven Darstellung von isolierbaren ansa-
Metallocenbiphenolatkomplexen mit kürzeren Isomerisierungszeiten"

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen ansa-
Metallocenbiphenolatkomplexen mit kürzeren Isomerisierungszeiten durch Umsetzung von
verbrückten Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- M** Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,
- X** gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁹ oder -NR⁹₂, mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl,
- n** eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,
- R¹, R², R⁴, R⁵, R⁷, R⁸** gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Rest tragen kann –, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

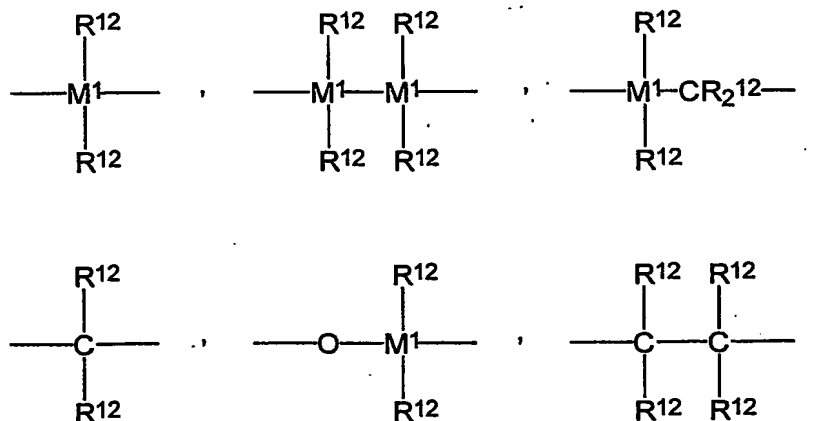
Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

$-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^{10})_3$ mit R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

gleich oder verschieden Wasserstoff, $-OR^{11}$, $-SR^{11}$, $-N(R^{11})_2$, $-P(R^{11})_2$, oder $Si(R^{11})_3$, mit R^{11} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

Y

gleich oder verschieden



$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$, $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$
oder $= P(O)R^{12}$,

wobei

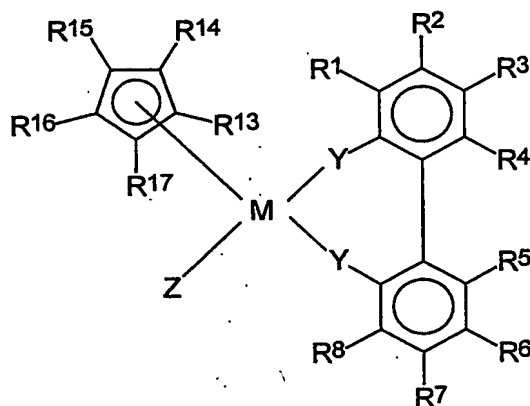
R^{12}

gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -

Alkenyl, C_7-C_{40} -Arylalkyl, C_8-C_{40} -Arylalkenyl, C_7-C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis $250^\circ C$, gegebenenfalls unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern zu racemischen Metallocenkomplexen der Formel (II)



(II),

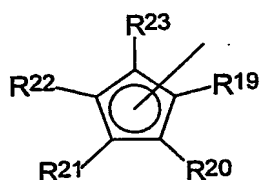
wobei Y, M und R^1 bis R^8 dieselbe Bedeutung wie oben haben, und

R^{13} bis R^{17} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen

können, oder $\text{Si}(\text{R}^{18})_3$ mit

R^{18}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, und



Z

für

steht,

wobei die Reste

R^{19} bis R^{23}

gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{24})_3$ mit

R^{24}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

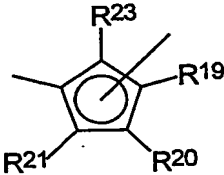
R^{16} und Z

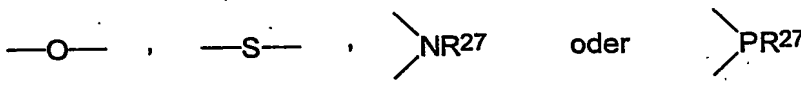
gemeinsam eine Gruppierung $-\text{[T}(\text{R}^{25})(\text{R}^{26})\text{]}_m\text{-E-}$ bilden, in der

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{25}, R^{26} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4, und

E für  oder A steht, wobei

A  bedeutet,

mit R^{27} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $Si(R^{28})_3$

mit R^{28} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl,

entsprechende racemische Metallocenbiphenolatkomplexe gemäß Formel (II) und die Verwendung von racemischen Metallocenbiphenolatkomplexen gemäß Formel (II) als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder als Katalysatoren in der

stereoselektiven Synthese.

Neben der stereospezifischen Olefinpolymerisation bietet in zunehmendem Maße die enantioselective organische Synthese interessante Anwendungsmöglichkeiten für chirale Metallocenkomplexe von Metallen der III. – VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente. Beispielsweise seien hier enantioselective Hydrierungen prochiraler Substrate genannt, beispielsweise prochiraler Olefine, wie in R. Waymouth, P. Pino, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990), S. 4911–4914 beschrieben, oder prochiraler Ketone, Imine und Oxime, wie in der WO 92/9545 beschrieben.

Weiterhin seien genannt die Herstellung optisch aktiver Alkene durch enantioselective Oligomerisation, wie in W. Kaminsky et al., Angew. Chem. 101 (1989), S. 1304–1306 beschrieben, sowie die enantioselective Cyclopolymerisation von 1,5-Hexadienen, wie in R. Waymouth, G. Coates, J. Am. Chem. Soc. 113 (1991), S. 6270 – 6271 beschrieben.

Die genannten Anwendungen erfordern im allgemeinen den Einsatz eines Metallocenkomplexes in seiner racemischen Form, d.h. ohne meso-Verbindungen. Von dem bei der Metallocensynthese des Standes der Technik anfallenden Diastereomerengemisch (rac- u. meso-Form) muss zunächst die meso-Form abgetrennt werden. Da die meso-Form verworfen werden muss, ist die Ausbeute an racemischem Metallocenkomplex gering.

In der Vergangenheit wurde daher versucht racemoselektive Synthesen von ansa-Metallocenen zu entwickeln. Ein wesentlicher Schritt bei racemoselektiven Synthesen von ansa-Metallocenen verläuft über die Zwischenstufe eines ansa-Metallocenbisphenolates oder eines ansa-Metallocenbiphenolates. Entsprechende Syntheserouten allgemeiner Art sind beispielsweise in der WO 99/15538 sowie in der DE 10030638 beschrieben.

Trotz der erzielten Fortschritte wurde ein generell anwendbares Reaktionsschema für die racemoselektive Synthese von ansa-Metallocenen bisher nicht gefunden. Bei der Syntheseroute über die Zwischenstufe der ansa-Metallocenbisphenolate ist die Racemoselektivität des Synthesewegs in hohem Maße vom Substitutionsmuster des verwendeten Bisindenylliganden abhängig. So sind meist lediglich mit in 2-Stellung des verbrückten Bisindenylliganden substituierten Derivaten die entsprechenden ansa-Metallocenbisphenolatzwischenstufen racemoselektiv erhältlich. Ohne auf eine bestimmte Theorie festgelegt werden zu wollen, wird angenommen, dass der Reaktionspfad möglicherweise über einen kinetisch kontrollierten Mechanismus erfolgt, bei dem zwei verschiedene diastereomere Übergangszustände gebildet werden, welche unterschiedliche Energie besitzen, so dass die beiden Isomere, nämlich die meso-Form und die Racematform in verschiedenen Mengen gebildet werden.

Diese Syntheseroute unter Verwendung von 2,6-methylsubstituierten Phenolaten über die Zwischenstufe des ansa-Metallocenbisphenolats konnte jedoch nicht auf höher substituierte und sterisch stärker gehinderte ansa-Bisindenyl-Ligandkomplexe erfolgreich übertragen werden. Die Verwendung von in 4-Stellung des Phenolats substituierten Phenolathilfsliganden führt in der Regel nur zu geringfügigen Racematüberschüssen.

Gemeinsam ist den Syntheserouten über die entsprechenden ansa-Metallocenbisphenolatzwischenstufen, dass die Bisphenolatkomplexe, sobald gebildet, thermisch stabil sind, so dass bei der Abspaltung der Phenolathilfsliganden keine Isomerisierung zwischen rac- und meso-Form mehr auftritt.

Anders hingegen bei den ansa-Metallocen-Biphenolatkomplexen. Die entsprechende Syntheseroute unter Verwendung von substituierten Biphenolaten als Hilfsliganden, wobei ein Dilithiumsalz eines ansa-Liganden mit Dichlorozirkonium-Biphenolatkomplex umgesetzt wird, führt in der Regel zunächst zu einem rac/meso-Verhältnis der gebildeten ansa-Metallocen-Biphenolatkomplexe von etwa 1:1 bis 5:1. Hier jedoch kann das meso-

Diastereomer durch Erwärmen vollständig oder nahezu vollständig in das thermodynamisch stabilere rac-Isomer isomerisiert werden. Die Unterschiede der thermodynamischen Stabilität der beiden Diastereomere wird durch sterische Repulsionen des Ligandensystems mit den in der Regel in den 3- und 3'-Positionen des Biphenolatliganden verwendeten sterisch anspruchsvollen Substituenten verursacht. Es wird angenommen, dass der primäre Reaktionsweg zum ansa-Metallocen-Biphenolatkomplex ebenfalls kinetisch kontrolliert ist.

Diese Synthesestrategie für die racemoselektive Herstellung von ansa-Metallocen-Biphenolatkomplexen ist bei verschiedenen Metallen wie auch bei einer breiten Vielzahl von verschiedenen Liganden anwendbar. Nachteilig bei dieser Syntheseroute ist jedoch, dass die hierbei bisher hauptsächlich verwendeten tert-butylsubstituierten Biphenolat-Hilfsliganden, wie beispielsweise 3,3',5,5' Tetra-tert-butyl-biphenol, für die thermische Isomerisierung relativ lange Reaktionszeiten bei hohen Temperaturen erfordern. In der Regel wird für die racemoselektive Synthese von ansa-Metallocen-Biphenolatkomplexen bis zu 10 Stunden lang in Toluol oder ähnlichen Lösungsmitteln bei Temperaturen von etwa 100°C umgesetzt. Hierbei führen sowohl die langen Reaktionszeiten als auch die für die Isomerisierung hohen Temperaturen zu teilweise beträchtlichen Ausbeuteverlusten, sowie zu einem entsprechenden nachteiligen Zeit- und Energieaufwand.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Syntheseverfahren mit den üblicherweise verwendeten mehrfach alkylsubstituierten Biphenolat-Hilfsliganden liegt in der relativ hohen Löslichkeit dieser unpolaren Komplexe in den üblicherweise verwendeten aromatischen Lösungsmitteln, welche eine Isolierung des Komplexes durch Kristallisation in reiner Form beträchtlich erschweren.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, unter Überwindung der Nachteile des Standes der Technik, ein Verfahren zur selektiven Herstellung von racemischen praktisch (NMR-Messgenauigkeit) mesoisomerfreien Metallocenbiphenolatkomplexen zu finden.

Insbesondere war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein racemoselektives Syntheseverfahren für Metallocenbiphenolatkomplexe zu finden, welches auf einfache und kostengünstige Weise zu in reiner Form isolierbaren Endprodukten führt.

Eine weitere Aufgabe war es, racemische Metallocenkomplexe zu finden, welche entweder direkt als oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die nach Modifizierung, beispielsweise nach der Substitution eines "Hilfsliganden", als, oder in Katalysatoren, vornehmlich für die Olefinpolymerisation, verwendet werden können, oder die als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese verwendet werden können.

Dem gemäß wurde das in den Patentansprüchen definierte Verfahren, die racemischen Metallocenkomplexe II, sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder in Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese gefunden.

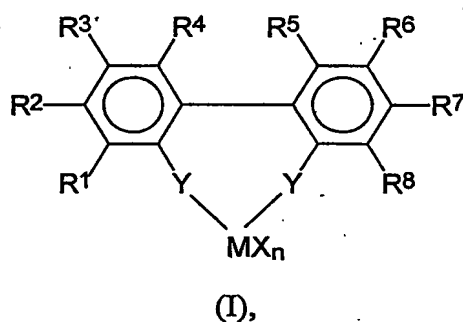
Die Begriffe "meso-Form", "Racemat" und somit auch "Enantiomere" in Verbindung mit Metallocenkomplexen sind bekannt und beispielsweise in Rheingold et al., Organometallics 11 (1992), S. 1869 – 1876 definiert.

Der Begriff "praktisch meso-frei" wird hier so verstanden, dass mehr als 80 %, vorzugsweise mindestens 90 %, einer Verbindung in Form des Racemats vorliegen, besonders bevorzugt mindestens 95 %.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass Metallocenbiphenolatkomplexe mit polaren Substituenten und/oder elektronendelokalisationsfähige Substituenten, vorzugsweise mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren in 5 bzw. 5'-Position des Biphenolatliganden zu

deutlich kürzeren Isomerisierungszeiten führen. Darüber hinaus sind diese Biphenolatkomplexe deutlich leichter isolier- und kristallisierbar.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten erfindungsgemäßen, verbrückten Übergangsmetallkomplexe haben die allgemeine Formel (I)



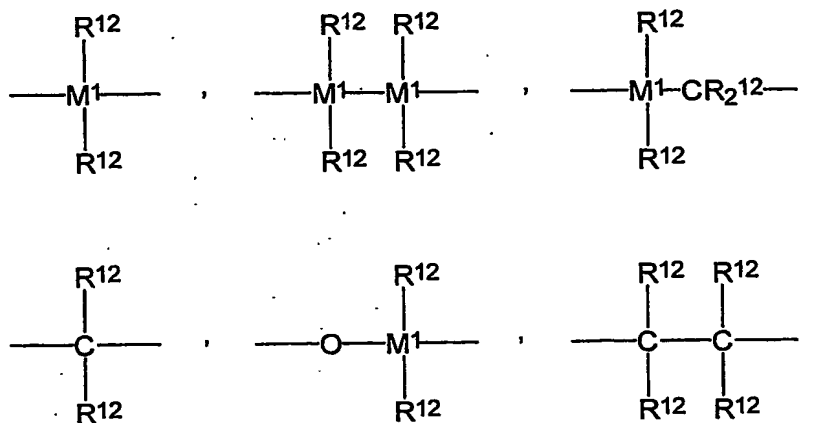
in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

- | | |
|---|---|
| M | Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden, |
| X | gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR ⁹ oder -NR ⁹ ₂ , mit R ⁹ gleich oder verschieden C ₁ - bis C ₁₀ -Alkyl, C ₆ - bis C ₁₅ -Aryl, C ₃ - bis C ₁₀ -Cycloalkyl, Alkylaryl, |
| n | eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht, |

$R^1, R^2, R^4, R^5, R^7, R^8$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^{10})_3$ mit R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können;

R^3, R^6 gleich oder verschieden Wasserstoff, $-OR^{11}$, $-SR^{11}$, $-N(R^{11})_2$, $-P(R^{11})_2$, oder $Si(R^{11})_3$, mit R^{11} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

Y gleich oder verschieden



$= BR^{12}$, $= AlR^{12}$, $-Ge-$, $-Sn-$, $-O-$, $-S-$, $= SO$, $= SO_2$, $= NR^{12}$, $= CO$, $= PR^{12}$
oder $= P(O)R^{12}$,

wobei

R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

Bevorzugte Metalle M sind Titan, Zirkonium und Hafnium, insbesondere Zirkonium.

Gut geeignete Substituenten X sind Fluor, Chlor, Brom, Iod, vorzugsweise Chlor, weiterhin C_1 - bis C_6 -Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, i-Butyl, vorzugsweise tert.-Butyl. Außerdem gut geeignet als Substituenten X sind Alkoholate $-OR^9$ oder Amide $-N(R^9)_2$ mit R^9 , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest. Derartige Reste X sind beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, tert.-Butyl, Phenyl, Naphthyl, p-Tolyl, Benzyl, Trifluormethyl, Pentafluorphenyl.

Die Substituenten R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$ oder $Si(R^{10})_3$, mit R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Weiterhin bedeuten die Substituenten R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 C_6 - bis C_{15} -Aryl, wie Phenyl, Naphthyl; Alkylaryl

mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie p-Tolyl; Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, wie Benzyl, Neophyl oder sie bedeuten Triorganosilyl wie $\text{Si}(\text{R}^{10})_3$ mit R^{10} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{20} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, beispielsweise Trimethylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl, Triphenylsilyl. Die genannten Reste können selbstverständlich auch teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein, beispielsweise mit S-, N-, O-, oder Halogenatom-haltigen Strukturelementen. Exemplarisch seien für derartige substituierte Reste R^1 , R^2 , R^4 , R^5 , R^7 und R^8 genannt die Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-, Heptafluorpropyl-, Heptafluorisopropyl-, Pentafluorphenylgruppe.

Bevorzugte Substituenten R^1 und R^8 sind solche, die viel Raum in Anspruch nehmen. Üblicherweise nennt man solche Substituenten sperrige Substituenten. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass sie sterische Hinderung hervorrufen können.

Im allgemeinen versteht man unter diesen Gruppen kohlenstoff- oder siliziumorganische Reste mit hohem Raumbedarf (sperrige Reste), aber auch Fluor und vorzugsweise Chlor, Brom und Iod. Die Anzahl der Kohlenstoffatome die in derartigen kohlenstoff- oder siliziumorganischen Resten enthalten sind, liegt üblicherweise nicht unter drei.

Bevorzugte nicht-aromatische, sperrige Reste sind solche kohlenstoff- oder siliziumorganischen Reste, die in α -Stellung oder höherer Stellung verzweigt sind. Beispiele für derartige Reste sind verzweigte C_3 - bis C_{20} -aliphatische, C_9 - bis C_{20} -araliphatische Reste und C_3 - bis C_{10} -cycloaliphatische Reste, wie iso-Propyl, tert.-Butyl, iso-Butyl, neo-Pentyl, 2-Methyl-2-phenylpropyl (Neophyl), Cyclohexyl, 1-Methylcyclohexyl, Bicyclo[2.2.1]-hept-2-yl (2-Norbornyl), Bicyclo[2.2.1]hept-1-yl (1-Norbornyl), Adamantyl. Weiterhin kommen als solche Reste siliziumorganische Reste mit drei bis dreißig Kohlenstoffatomen in Frage, beispielsweise Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Triphenylsilyl, tert.-Butyldimethylsilyl,

Tritoluylsilyl oder Bis(trimethylsilyl)methyl.

Bevorzugte aromatische, sperrige Gruppen sind in der Regel C_6 - bis C_{20} -Arylreste, wie Phenyl, 1- oder 2-Naphthyl oder vorzugsweise C_1 - bis C_{10} -alkyl- oder C_3 - bis C_{10} -cycloalkylsubstituierte aromatische Reste wie 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Di-tert.-Butylphenyl, Mesityl.

Ganz besonders bevorzugte Substituenten R^1 und R^8 sind i-Propyl, tert.-Butyl, Trimethylsilyl, Cyclohexyl, i-Butyl, Trifluormethyl, 3,5-Dimethylphenyl.

Im bevorzugten Substitutionsmuster sind R^1 und R^8 in Formel (I) gleich.

Bevorzugte Substituenten R^2 , R^4 , R^5 , und R^7 sind gleich oder verschieden und bedeuten Wasserstoff oder C_1 - bis C_{20} -Alkyl. Die Reste R^1 und R^2 sowie R^7 und R^8 können aber auch derartig miteinander verbunden sein, dass sie jeweils für 4 bis 15 C-Atome aufweisende gesättigte, teilweise gesättigte oder ungesättigte cyclische Gruppen stehen.

Besonders bevorzugt sind die Reste R^2 und R^7 gleich und bedeuten Wasserstoff und R^4 und R^5 haben die bereits genannte Bedeutung.

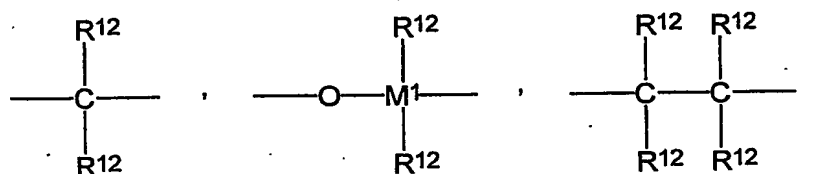
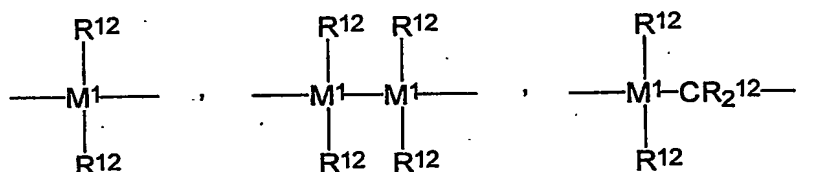
Die Substituenten R^3 und R^6 sind erfindungsgemäß gleich oder verschieden Wasserstoff, Alkoholate $-OR^{11}$, Thiolate $-SR^{11}$, Amine $-N(R^{11})_2$, $-P(R^{11})_2$, oder $Si(R^{11})_3$, mit R^{11} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, insbesondere auch 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl - das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkylrest, wie Methyl, Ethyl, Propyl tragen kann. Beispiele für derartigen Cycloalkylreste sind Cyclopropyl, Cyclopentyl, vorzugsweise Cyclohexyl, Norbornyl. Ferner kann R^{11} auch für halogensubstituierte Alkyl- oder Cycloalkylreste stehen, beispielsweise Trifluormethyl-, Pentafluorethyl-,

Heptafluorpropyl-, oder Heptafluorisopropyl-.

Bevorzugt sind R^3 und R^6 Alkoholate $-OR^{11}$, Thiolate $-SR^{11}$, oder Amine $-N(R^{11})_2$, mit R^{11} gleich Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, tert-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Norbornyl.

Ganz besonders bevorzugt ist R^{11} gleich Methyl. Insbesondere bevorzugt sind R^3 und R^6 in Formel (I) Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert-Butyloxy, Cyclopropyloxy oder Cyclohexyloxy.

Als Brückenglieder Y kommen die folgenden in Frage:



$= BR^{12}, = AlR^{12}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{12}, = CO, = PR^{12}$
oder $= P(O)R^{12},$

wobei R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe

bedeuten oder R^{12} und R^{13} oder R^{12} und R^{14} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und M^1 gleich Silicium, Germanium oder Zinn ist.

Bevorzugte Brückenglieder Y sind Methylen $-CH_2-$, S, O, $-C(CH_3)_2-$; die Y sind ganz besonders bevorzugt gleich und bedeutet Sauerstoff $-O-$.

Die verbrückten Übergangsmetallkomplexe (I) werden im allgemeinen nach Methoden hergestellt, die dem Fachmann bekannt sind.

Die Synthese der verbrückten Übergangsmetallphenolatkomplexe ist beispielsweise in C. J. Schaverien, J. Am. Chem. Soc. (1995), Seiten 3008 bis 3012, beschrieben. Als gut geeignet hat sich hierbei folgendes Vorgehen erwiesen, wobei in der Regel im Temperaturbereich von -78 bis 110°C , vorzugsweise zunächst bei ca. 20°C gearbeitet wird und die Reaktion dann durch Kochen am Rückfluss vervollständigt wird. Das Biphenol wird zunächst in einem Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran (THF) deprotoniert, zum Beispiel mit Natriumhydrid oder n-Butyllithium, und anschließend die Übergangsmetallverbindung, beispielsweise das Halogenid, wie Titan-, Zirkonium- oder Hafniumtetrachlorid, vorteilhaft in Form des bis-THF-Adduktes, hinzugegeben. Nach erfolgter Umsetzung wird das Produkt in der Regel nach Abtrennung von Salzen durch Auskristallisieren erhalten.

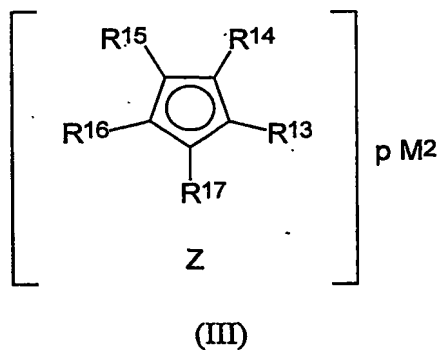
Die erfindungsgemäßen verbrückten Übergangsmetallkomplexe (I) enthalten in der Regel noch 1 bis 4 Äquivalente einer Lewis-Base, welche in der Regel über die Syntheseroute eingeschleppt wird. Als derartige Lewisbasen sind beispielsweise zu nennen Ether, wie Diethylether oder Tetrahydrofuran (THF) aber auch Amine wie TMEDA. Es ist aber auch möglich die Übergangsmetallkomplexe Lewis-Basen-frei zu erhalten, beispielsweise durch Trocknung im Vakuum oder Wahl anderer Lösungsmittel bei der Synthese. Derartige Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt.

Die erfindungsgemäßen racemischen ansa-Metallocenbiphenolatkomplexe der Formel (II) werden hergestellt durch Umsetzung der verbrückten Übergangsmetallkomplexe (I) mit Cyclopentadienylderivaten der Alkali- oder Erdalkalimetalle und anschließender Erhitzung des so erhaltenen Reaktionsgemisches, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern, wie im folgenden beschrieben.

Vorzugsweise setzt man Übergangsmetallkomplexe (I) ein, in welchen M Zirkonium bedeutet und die Reste R^3 und R^6 die oben beschriebene, bevorzugte Bedeutung haben. Sehr gut geeignet sind Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-ethoxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-propyloxy-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methylthio-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-ethylthio-1,1'-bi-2-phenolat, Dichlorozirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-propylthio-1,1'-bi-2-phenolat, und die in den Beispielen genannten Zirkonium-Biphenolatverbindungen.

Prinzipiell kommen als Cyclopentadienylderivate der Alkali- oder Erdalkalimetalle diejenigen in Frage, welche nach der Umsetzung mit den erfindungsgemäßen, verbrückten Übergangsmetallkomplexen (I) selektiv, praktisch meso-Isomeren-freie, racemische Metallocenkomplexe liefern.

Gut geeignete Cyclopentadienylderivate von Alkali- oder Erdalkalimetallen sind solche der allgemeinen Formel (III)



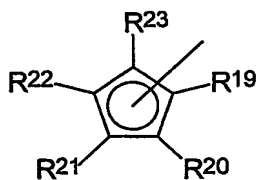
in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^2 steht für Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba,

wobei $p = 1$ für Be, Mg, Ca, Sr, Ba und
 $p = 2$ für Li, Na, K, Rb, Cs ist, und

R^{13} bis R^{17} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{18})_3$, mit

R^{18} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, und



Z für steht,

wobei die Reste

R^{19} bis R^{23}

gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{24})_3$ mit

R^{24}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

R^{16} und Z

gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_m-E$ bilden, in der

T

gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

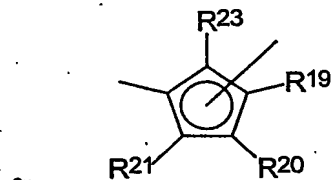
R^{25} , R^{26}

für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

m

für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4, und

E



für

oder A steht, wobei



A

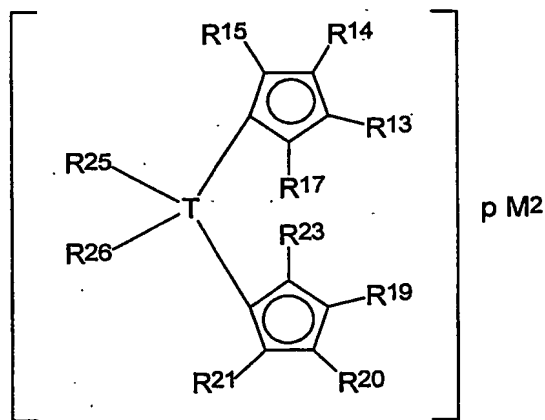
mit R^{27}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(R^{28})_3$

mit R^{28}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (III) sind solche in welchen M^2 Lithium, Natrium und insbesondere Magnesium bedeutet. Ferner sind solche Verbindungen der Formel (III a)



(III a)

wobei alle Substituenten wie oben definiert sind, und

M^2 ein Alkali- oder Erdalkalimetallion ist,

wobei

p 1 ist wenn M^2 ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn M^2 ein Alkalimetallion ist.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (IIIa), in welchen M^2 Magnesium, und R^{17} und R^{23} Wasserstoff oder verschiedene Substituenten bedeuten, wie C_1 - bis C_{10} -Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i-Butyl, Hexyl, weiterhin C_6 - C_{10} -Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, $T(R^{25}R^{26})$ für Bis- C_1 - C_{10} -alkylsilyl oder Bis- C_6 - C_{10} -arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R^{13} bis R^{15} und R^{19} bis R^{25} sowie p die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen III sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden und außerdem

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)magnesium

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})magnesium

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)magnesium

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)magnesium
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium
Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium
Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)magnesium
Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)magnesium
Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)magnesium
Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)magnesium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylgermandiylbis(2-meth-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphtyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)magnesium

sowie

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-di-lithium

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)-di-lithium

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Phenylmethyilsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)-di-lithium
Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium
Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium
Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium
Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphtyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-di-lithium.

sowie die jeweiligen Lewis-Basenaddukte dieser vorstehend genannten Verbindungen mit beispielsweise THF, DME, TMEDA.

Derartige Alkali- oder Erdalkalimetallverbindungen III lassen sich nach literaturbekannten Methoden erhalten, beispielsweise durch die, vorzugsweise stöchiometrische, Umsetzung einer Organometallverbindung oder eines Hydrids des Alkali- oder Erdalkalimetalls mit dem entsprechenden Cyclopentadienyltyp-Kohlenwasserstoff. Geeignete Organometallverbindungen sind beispielsweise n-Butyllithium, Di-n-Butylmagnesium oder (n,s)-Dibutylmagnesium.

Die Umsetzung der Übergangsmetallkomplexe (I) mit den Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen, vorzugsweise der Formeln III oder III a) findet üblicherweise in einem organischen Lösungs- oder Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem Lösungsmittelgemisch, welches ein Lewis-basisches Lösungsmittel enthält im Temperaturbereich von -78°C bis 250°C , vorzugsweise im Temperaturbereich von 0 bis 110°C statt. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan,

Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin.

Gut geeignete Lösungsmittelgemische sind solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,1 bis 50 mol-%, vorzugsweise 1 bis 20 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Das molare Verhältnis des Übergangsmetallkomplexes (I) zu dem Cyclopentadienylderivat von Alkali- oder Erdalkalimetallen (III) liegt üblicherweise im Bereich von 0,8 : 1 bis 1 : 1,2, vorzugsweise bei 1 : 1.

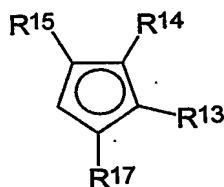
Es wurde gefunden, dass eine anschließende Erwärmung des Reaktionsgemisches, auf Temperaturen im Bereich von -78 bis 250°C , vorzugsweise 20 bis 150°C und insbesondere 80 bis 110°C und gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalen oder Radikalbildnern in kurzen Reaktionszeiten schnell zu einer hohen Ausbeute, im allgemeinen 80 bis 100% , vorzugsweise 95 bis 100% , an racemischen Biphenolat-Komplexen (II) führt.

Als Radikale seien genannt Sauerstoff, 2,2'-6,6'-tetramethyl-Pyrimidin-N-Oxid (TEMPO). Als Radikalbildner sind alle diejenigen organischen und anorganischen Verbindungen geeignet, welche in dem oben genannten Temperaturintervall und/oder bei Bestrahlung zu Radikalen zerfallen, wie Peroxide, Diacylperoxide - beispielsweise Benzoylperoxid, Acetylperoxyd - Peroxydicarbonate, Perester, Azoalkane, Nitrite, Hypochloride, Polyhalomethane, N-Chloramine. Besonders bevorzugt verwendet man TEMPO. Radikalbildner werden bevorzugt dann eingesetzt, wenn das Metallocen (I) als Cyclopentadienyl-Typ-Ligand ein benzoannelliertes Indenylsystem wie Dimethylsilylbis(2-Methylbenzoindenyl) enthält.

Es hat sich ferner gezeigt, dass das erfindungsgemäße Verfahren ohne Isolierung von Zwischenstufen, in einem sogenannten "Eintopfverfahren", ausgehend von den Cyclopentadienderivaten durchgeführt werden kann, wobei das Verfahren racemoselektiv mit hohen Gesamtausbeuten verläuft. Insbesondere bevorzugt ist es deshalb, wenn das erfindungsgemäße Verfahren ausgehend von den Cyclopentadienderivaten ohne Isolierung von Zwischenstufen nach den einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt wird.

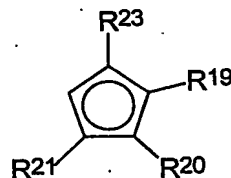
Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform umfasst das erfindungsgemäße Verfahren deshalb die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:

- a) Deprotonierung von Cyclopentadien-Verbindungen gemäß Formel (IVa) und (IVb)



(IVa)

und



(IVb)

mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels, wobei

$R^{13}, R^{14}, R^{15}, R^{17}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{18})_3$, mit

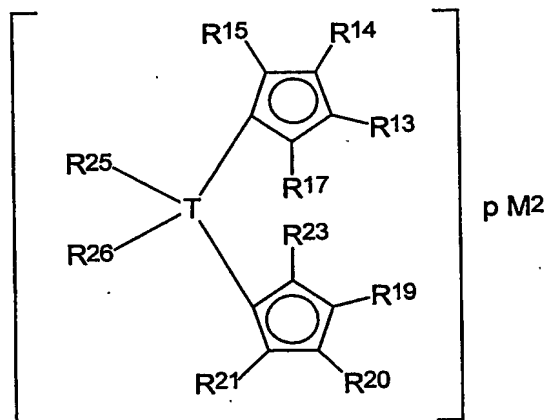
R^{18} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, und

$R^{19}, R^{20}, R^{21}, R^{23}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste

R^{24}

gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{24})_3$ mit gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

- b) Umsetzung der deprotonierten Verbindungen (IVa) und (IVb) mit einer Verbindung $[T(R^{25})(R^{26})]_m Hal_2$, wobei Hal für Halogen-Substituenten wie F, Cl, Br oder I steht, sowie anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels zur Verbindung der Formel (IIIa)



(III a)

mit
 M^2
wobei
p

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

1 ist wenn M^2 ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn M^2 ein Alkalimetallion ist, und R^7 wie oben definiert ist, und

T

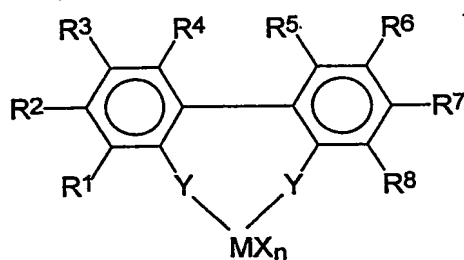
gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{25}, R^{26}

für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl steht, und

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;

- c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel (IIIa) mit einem Übergangsmetallkomplex der Formel (I)

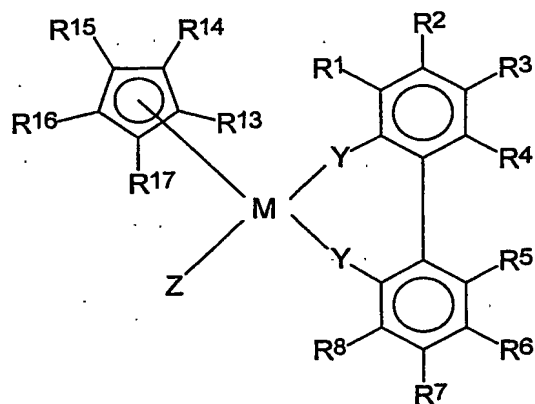


(I),

in der die Substituenten und Indizes wie oben definiert sind.

Geeignete Deprotonierungsmittel umfassen, wie bereits oben ausgeführt, starke Basen, und werden aus N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums, Magnesiumverbindungen wie insbesondere Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen ausgewählt.

Die erfindungsgemäßen, racemischen Metallocenkomplexe sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel (II)



(II),

wobei

Y, M und R^1 bis R^8 dieselbe Bedeutung wie oben haben, und

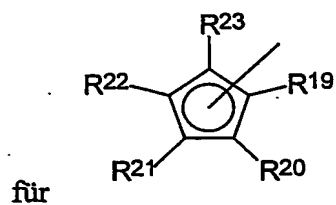
R^{13} bis R^{17}

gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{18})_3$ mit

R^{18}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, und

Z



steht,

wobei die Reste

R^{19} bis R^{23}

gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{24})_3$ mit

R^{24}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

R^{16} und Z

gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_m-E$ bilden, in der

T

gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{25}, R^{26}

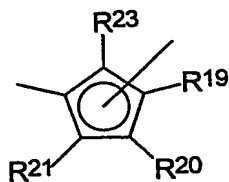
für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

m

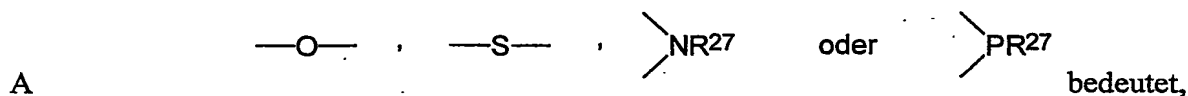
für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4, und

E

für



oder A steht, wobei



mit R^{27} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(R^{28})_3$

mit R^{28} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (II) sind solche in welchen M Titan, Hafnium und insbesondere Zirkonium bedeutet. Ferner sind verbrückte Verbindungen der Formel (II) besonders bevorzugte ansa-Metallocene, in welchen R^{17} und R^{23} von Wasserstoff verschiedene Substituenten bedeuten, wie C_1 - bis C_{10} -Alkyl, also Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i-Butyl, Hexyl, weiterhin C_6 - C_{10} -Aryl, wie Phenyl oder Trialkylsilyl, wie Trimethylsilyl, $\text{T}(R^{25}R^{26})$ für Bis- C_1 - C_{10} -alkylsilyl oder Bis- C_6 - C_{10} -arylsilyl steht wie Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, weiterhin für 1,2-Ethandiyl, Methylen und die Reste R^{13} bis R^{15} und R^{19} bis R^{25} die bereits genannte Bedeutung haben und insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

Ganz besonders bevorzugte Verbindungen II sind jene, welche in den Beispielen beschrieben werden, und außerdem

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Diethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-methylcyclopentadienyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-butyl-5-ethylcyclopentadienyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(3-tert.-pentyl-5-methylcyclopentadienyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

1,2-Ethandiylbis(1-{2,4,7-trimethylindenyl})zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Phenyl(methyl)silandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethyl-6-isopropylindenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-phenyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Diphenylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Ethandiylbis(2-methyl-1-benzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-1-tetrahydrobenzindenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-isopropyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-{3,5-trifluoromethyl}phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Ethandiylbis(2-methyl-4-phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Ethandiylbis(2-methyl-4-naphtyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Ethandiylbis(2-methyl-4-{3,5-di-(trifluoromethyl)}phenyl-1-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-cyclohexyl-4-phenyl-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-phenyl-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylgermandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Diethylsilandiylbis(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)- zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl) zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-6-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;

Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat;
sowie

Dimethylsilandiyl(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)-(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)zirkonium-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat.

Die racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel (II), lassen sich im allgemeinen weiter modifizieren.

Insbesondere kann beispielsweise der Biphenolatligand in dem Komplex II durch Substitution abgespalten und gegebenenfalls wiederverwendet werden. Geeignete Abspaltungs- (Substitutions-)methoden sind die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe, vorzugsweise jene der allgemeinen Formel (II) mit SOCl_2 , Siliziumtetrachlorid, Methylaluminiumdichlorid, Dimethylaluminiumchlorid, Aluminiumtrichlorid, Dialkylaluminiumchloride, Aluminiumsesquichloride, besonders bevorzugt Ethylaluminiumdichlorid, oder einer Brönsted-Säure wie Halogenwasserstoff, also HF, HBr, HI, vorzugsweise HCl, welche in der Regel in Substanz oder als Lösung in Wasser oder organischen Lösungsmitteln wie Diethylether, THF angewandt wird. Gut geeignete Lösungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, ortho-, meta- oder para-Xylol oder Isopropylbenzol (Cumol), Ether, wie Tetrahydrofuran (THF), Diethylether, Methyl-tert-Butylether oder Dimethoxyethan (DME), Amine wie Diisopropylamin, Tetramethylethandiamin (TMEDA) oder Pyridin.

Sehr gut geeignet sind Lewis-Base-haltige Lösungsmittelgemische aus Kohlenwasserstoffen und Ethern oder Aminen oder beidem, beispielsweise solche aus Toluol und THF, Toluol und DME oder Toluol und TMEDA, wobei die Lewis-Base im allgemein in einer Menge von 0,01–50 mol-%, vorzugsweise 0,1–10 mol-%, bezogen auf das Lösungsmittelgemisch, vorliegt. Besonders gut eignen sich Carbonsäurehalogenide wie Acetylchlorid, Phenylacetyl-

chlorid, 2-Thiophenacetylchlorid, Trichloracetylchlorid, Trimethylacetylchlorid, O-Acetylmandelsäurechlorid, 1,3,5-Benzenetricarboxylicacidchlorid, 2,6-Pyridincarbon-säurechlorid, tert-Butylacetylchlorid, Chloroacetylchlorid, 4-Chlorobenzeneacetylchlorid, Dichloroacetylchlorid, 3-Methoxyphenylacetylchlorid, Acetyl bromid, Bromoacetyl bromid, Acetylfluorid, Benzoylfluorid, als "Abspaltungsreagenz", wobei diese in der Regel in den o.g. Lösungsmittel oder auch in Substanz verwendet werden.

Hierbei entsteht üblicherweise das der Formel (II) analoge Dihalogenid.

Ein weiteres gut geeignetes Substitutionsverfahren ist die Umsetzung der racemischen Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (II) mit Organo-Aluminiumverbindungen wie Tri-C₁-bis C₁₀-Alkylaluminium, also Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-iso-butylaluminium. Hierbei entsteht nach derzeitigem Kenntnisstand im allgemeinen die zu II analoge Organo-Verbindung (organische Reste anstelle des Biphenolats, z.B. C₁- bis C₁₀-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Butyl, i-Butyl) und beispielsweise das Organo-Aluminiumbinaphtholat.

Bei den Spaltungsreaktionen werden die Komponenten üblicherweise im stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt, davon abhängig, ob ein mono- oder disubstituiertes Produkt erhalten werden soll.

Die Spaltungsreaktionen finden im allgemeinen unter Erhaltung der Stereochemie der Metallocenkomplexe statt, das bedeutet, es findet im allgemeinen keine Umwandlung der racemischen Form in die meso-Form der Metallocenkomplexe statt. Vielmehr kann, insbesondere mit den oben beschriebenen Chlorierungsmethoden, die rac-Selektivität gesteigert werden, wobei jedoch die Stereochemie der Ausgangsbiphenolat-Komplexe in der Regel erhalten bleibt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass es sehr selektiv die rac-Form von Metallocenbiphenolatkomplexe, wie auch der daraus gewinnbaren ansa-Metallocene zugänglich macht. Besonders vorteilhaft lassen sich aus den erfindungsgemäßen Biphenolatkomplexen verbrückte Indenyl- oder Benzoindenyltyp-Metallocene erhalten, welche in der Nachbarschaft des Brückenglieds (sogenannte 2-Stellung) einen von Wasserstoff verschiedenen Liganden haben.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel II oder ihre, beispielsweise durch Substitution des Biphenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Ethylen, Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Octen, Styrol, verwenden. Besonders vorteilhaft kommen sie zur Geltung bei der stereoselektiven Polymerisation von prochiralen, olefinisch ungesättigten Verbindungen, wie Propylen, Styrol. Geeignete Katalysatoren oder Katalysatorsysteme, in welchen die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe als "Metallocenkomponente" fungieren können, werden üblicherweise mittels metalloceniumionenbildenden Verbindungen enthalten, wie beispielsweise in EP-A-0 700 935, Seite 7, Zeile 34 bis Seite 8, Zeile 21 und Formeln (IV) und (V) dort beschrieben. Weitere metalloceniumionenbildenden Verbindungen sind Alumoxan $(\text{RAlO})_n$ wie Methylaluminoxan.

Die erfindungsgemäßen racemischen Metallocenkomplexe, insbesondere jene der allgemeinen Formel (II) oder ihre, beispielsweise durch Abspaltung des Biphenolatliganden zugänglichen, bereits beschriebenen Derivate lassen sich weiterhin als Reagenzien oder als Katalysatoren oder in Katalysatorsystemen in der stereoselektiven, insbesondere organischen Synthese verwenden. Beispielsweise seien genannt die stereoselektive Reduktionen oder stereoselektiven Alkylierungen von C=C-Doppelbindungen oder C=O-, C=N-Doppelbindungen.

Beispiele

Abkürzungen:

bp = 1,1'-Bi-2-phenolat

bip = 3,3'-5,5'-Tetra-*t*-butyl-1,1'-bi-2-phenolat

bap = 3,3'-Di-*tert.*-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der metallorganischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert.

bpH₂, ist kommerziell erhältlich bei Acros Organics (151995000), 3,5-Di-*t*-butylphenol bei Aldrich (D4,850-8), und 3-*t*-Butyl-5-methoxyphenol bei Acros Organics 235235000). bipH₂ und bapH₂ wurden hergestellt wie in EP 35965 angegeben. Die silylverbrückten Indene wurden wie in der US 4,985,576 beschrieben synthetisiert.

Beispiel 1: (Vergleichsbeispiel) Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methylindenyl)zirkonium(3,3',5,5'-tetra-*tert.*-butyl-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung ZrCl₄(THF)₂

In einen trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 8,52 g (36,56 mmol) ZrCl₄ in 125 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde im Eisbad auf etwa 4°C abgekühlt, anschließend wurden während 15 Minuten 7 g THF langsam über den Tropftrichter zugeetzt. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

b) Herstellung von bipLi_2

In einen trockenen, mit Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumananschluss mit Hahn wurden 15,9 g (36,53 mmol) bipH_2 in 150 ml Toluol und 7,0 g THF gelöst. Die Lösung wurde im Eisbad auf etwa 4°C abgekühlt und anschließend wurden über 15 Minuten 27,5 ml einer BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugesetzt. Danach ließ man die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bip})$

Die Lösung aus Schritt b) wurde unter Stickstoff über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt a) innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur überführt. Der zurückbleibende Rest von bipLi_2 wurden mit 10 ml Toluol gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Mischung auf 80°C erhitzt.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihals-Rundkolben mit Tropftrichter und Vakuumananschluss mit Hahn wurden 11,2 g (35,53 mmol) Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl) in 130 ml Toluol und 7,0 g THF suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren 26,5 ml einer BuLi-Lösung innerhalb von 20 Minuten langsam zugetropft. Die resultierende Suspension wurde weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80°C erwärmt.

e) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Zr}(\text{bip})$

Die Suspension aus Schritt c) wurde über eine Kanüle unter Stickstoff bei 80°C in die Suspension aus Schritt d) bei 80°C innerhalb von mehreren Minuten überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung aus Schritt c) wurden mit 10 ml Toluol gewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde 100°C erwärmt und 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt und weitere 60 Stunden gerührt. Ein ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung zeigte

ein rac-meso-Verhältnis von ca. 3:1. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für weitere 3 Stunden auf 100°C erhitzt, wonach das mittels $^1\text{H-NMR}$ ermittelte rac-meso-Verhältnis ca. 5:1 betrug. Anschließend wurde weitere 5 Stunden bei 100°C gerührt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionsmischung zeigte nun ein rac-meso-Verhältnis von ca. 19:1. Die Suspension wurde warm über eine Kanüle über eine Glasfilterfritte Nummer 4 in einen 1000 ml Rundkolben mit Hahn filtriert. Der Niederschlag wurde zweimal mit 25 ml Toluol gewaschen und das Filtrat anschließend unter verringertem Druck bei 40°C konzentriert. Es wurden 360 ml Lösungsmittel entfernt. Bei Raumtemperatur kristallisierte der Komplex aus. Nach sechstägiger Kühlung auf -20°C wurde der Niederschlag filtriert, mit 20 ml Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es ergaben sich insgesamt 17,32 g der Zielverbindung in reiner rac-Form, wie mittels $^1\text{H-NMR}$ festgestellt. Ausbeute: 50,4 %

Beispiel 2: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl) zirkonium(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung erfolgt wie in Schritt a) von Beispiel 1 angegeben, die verwendeten Mengen betrugen 8,85 g ZrCl_4 (37,97 mmol), 115 ml Toluol und 7 g THF.

b) Herstellung von bapLi_2

In einem trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 13,61 g bapH_2 in 15 ml Toluol und 7,0 g THF gelöst. Zu der Lösung wurden 29 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi -Lösung langsam über den Tropftrichter zutropft. Nach vollständiger Zugabe wurde eine Stunde gerührt.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bap})$

Die Suspension aus Schritt a) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt c) überführt. Zurückbleibende Reste von bapLi_2 wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 80°C erwärmt.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Li}_2$

Dieser Reaktionsschritt wurde wie in Beispiel 1, d) ausgeführt. Die verwendeten Mengen waren 11,5 g (36,33 mmol) Dimethylsilylbis(2-methyl-indenyl) in 115 ml Toluol und 7,0 g THF. Zugesetzt wurden 28,0 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung. Anschließend wurde die Mischung auf 80°C erwärmt.

e) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})_2\text{Zr}(\text{bap})$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff bei 80°C über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) bei 80°C innerhalb von mehreren Minuten überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol gewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde auf 100°C erwärmt und drei Stunden bei dieser Temperatur gerührt. $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigte eine vollständige Isomerisierung des Komplexes in die rac-Form an. Die Reaktionsmischung wurde über eine Glasfilterfritte Nummer 4 in einem 1000 ml Rundkolben mit Hahn filtriert und das Filtrat unter verringertem Druck bei 40°C aufkonzentriert. Es wurden 370 ml Lösungsmittel entfernt. Der Zielkomplex kristallisierte bei Raumtemperatur aus und wurde durch Dekantieren isoliert und im Vakuum getrocknet. Es wurden insgesamt 17,59 g des Zielkomplexes in der reinen rac-Form erhalten, Ausbeute: 63,5 %.

Ein Vergleich der Beispiele 1 und 2 zeigt, dass nach dem erfindungsgemäßen Verfahren bei identischem Bisindenylliganden bei deutlich kürzerer Reaktionszeit der Metallocenbiphenolatkomplex erhalten werden kann. Ferner ist die Isolierung des erfindungsgemäßen

Metallocenbiphenolatkomplexes im Beispiel 2 auf einfache Weise bei Raumtemperatur in höherer Ausbeute möglich. Die Einführung der polaren Methoxysubstituenten am Biphenolat-substituenten verändert die elektronische Struktur des Liganden derart, dass die Löslichkeit des resultierenden erfindungsgemäßen Metallocenbiphenolatkomplexes in Toluol gegenüber dem Tetra-tert-butylsubstituierten Biphenolatkomplex deutlich herabgesetzt ist, was die Isolierung erheblich erleichtert.

Beispiel 3: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methyl-benzindenyl)-zirkonium(3,3',5,5'-tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{DME})$

In einem trockenen mit Inertgas gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 6,3 g (27,03 mmol) ZrCl_4 in 110 ml Toluol suspendiert. Die Suspension wurde auf 4°C im Eisbad abgekühlt und während 15 Minuten wurden 6,0 g DME langsam über einen Tropftrichter zuge tropft. Die resultierende Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und eine Stunde rühren.

b) Herstellung von bipLi_2

In einen trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 11,10 g (27,03 mmol) bipH_2 in 200 ml Toluol und 6,0 g DME gelöst. Die Lösung wurde auf etwa 4°C im Eisbad abgekühlt. Anschließend wurden über 15 Minuten 25 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi -Lösung über den Tropftrichter zugesetzt. Anschließend ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte eine weitere Stunde. Die Reaktionsmischung wurde auf 50°C erwärmt, 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt und wieder auf Raumtemperatur abgekühlt.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bip})$

Die Suspension aus b) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die weiße Suspension aus Schritt a) überführt. Zurückbleibende Reste von bipLi_2 wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Da ^1H -NMR-Spektroskopie anzeigte, dass die Reaktion noch nicht vollständig war, wurde die Suspension auf 80°C erwärmt, wodurch die Reaktion nahezu vervollständigt wurde.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benzind})\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 10,70 g (25,68 mmol) Dimethylsilylbis(2-methylbenzindenyl) in 120 ml Toluol und 6,0 g DME suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden innerhalb von 20 Minuten 19,5 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi -Lösung langsam zugetropft. Die Suspension wurde auf 80°C erwärmt und weitere 2 Stunden gerührt.

e) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-Benzind})\text{Zr}(\text{bip})$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff bei 80°C innerhalb mehrerer Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) bei 80°C überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde auf 100°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass der Zielkomplex sich mit einem rac-meso-Verhältnis von etwa 1,9:1 gebildet hatte. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur weitere 12 Stunden gerührt, anschließend auf 100°C für 8 Stunden erwärmt. Ein weiteres ^1H -NMR-Spektrum zeigte an, dass der Komplex sich in ein rac-meso-Verhältnis von etwa 3,9:1 isomerisiert hatte.

Beispiel 4: Herstellung von Dimethylsilylbis(2-methylbenzindenyl) zirkonium (3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-di-methoxy-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{DME})$

Die Synthese des Zirkonium DME-Adduktes wurde wie in a) von Beispiel 3 durchgeführt. Die verwendeten Mengen betrugen: 12,60 g Zirkoniumtetrachlorid, 150 ml Toluol, 10,0 g DME.

b) Herstellung von bapLi_2

In einem trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 19,38 g bapH_2 in 200 ml Toluol und 10,0 g DME gelöst. Die Lösung wurde auf etwa 4°C im Eisbad abgekühlt und anschließend wurden im Verlauf von 15 Minuten 25 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung über den Tropftrichter zugetropft. Nach der Zugabe von ungefähr einem Drittel der BuLi-Lösung verklumpte die Reaktionsmischung. Die Reaktionsmischung wurde auf 70°C aufgeheizt, wobei sich die Verklumpungen auflösten. Der Rest der BuLi-Lösung wurde bei 70°C zugesetzt. Nach vollständigem Zusatz wurde eine rührbare Suspension erhalten, die auf Raumtemperatur abgekühlt wurde.

c) Herstellung von $(\text{DME})\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bap})$

Die Suspension aus Schritt a) wurde unter Stickstoff innerhalb mehrerer Minuten bei Raumtemperatur über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt b) überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol gewaschen. Die Reaktionsmischung wurde 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass die Reaktion nicht vollständig war, weshalb die Suspension auf 80°C für 4 Stunden erwärmt wurde, wonach die Reaktion nahezu abgeschlossen war.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Mebenzind})\text{Li}_2$

Die Herstellung wurde wie in Schritt d) aus Beispiel 3 durchgeführt. Die verwendeten Mengen waren: 21,4 g Dimethylsilyl-2-methylbenzindenyl, 10,0 g DME und 39,0 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung.

e) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-benind})\text{Zr}(\text{bip})$

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff innerhalb mehrerer Minuten bei 80°C über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) bei 80°C überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde auf 100°C erwärmt und insgesamt 12 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte, dass die Zielverbindung in einem rac-meso-Verhältnis von etwa 9:1 gebildet wurde.

Ein Vergleich der Beispiele 3 und 4 zeigt, dass die Verwendung des erfindungsgemäßen Methoxy-substituierten Biphenolat-Hilfsliganden bei vergleichbaren Reaktionsverbindungen zu einem deutlich höheren rac-meso-Verhältnis führt als die analoge tert.-butylsubstituierte Verbindung.

Beispiel 5: Herstellung von Dimethylsilyl(2-Methyl-4(4'-ter.-butyl-phenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-indenyl) zirkonium(3,3',5,5'tetra-tert.-butyl-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Synthese dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die verwendeten Mengen waren 7,75 g (33,25 mmol) ZrCl_4 , 130 ml Toluol, 6,5 g THF.

b) Herstellung von bipLi_2

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die verwendeten Mengen waren: 13,65 g (33,24 mmol) bipH_2 , 130 ml Toluol und 6,5 g THF.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bip})$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie im Beispiel 1 c) angegeben aus den obigen Lösungen b) und a). Die resultierende Suspension wurde auf 80°C erwärmt.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4'-t-Bu-Ph)-ind})(2\text{-i-Pr-4(4'-t-Bu-Ph)-ind})\text{Li}_2$

In einen trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 19,50 ml des Dimethylsilylbisindenyl-Liganden in 150 ml Toluol und 8 g THF suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 24 ml einer 20 Gew-%igen BuLi-Lösung langsam innerhalb von 20 Minuten zugetropft. Die resultierende Suspension wurde auf 80°C erwärmt und weitere 1,5 Stunden gerührt.

e) Herstellung der Zielverbindung

Die Suspension aus c) wurde unter Stickstoff innerhalb von mehreren Minuten bei 80°C über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) bei 80°C überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Lösung wurde 3 Stunden lang bei 100°C gerührt. Anschließend wurde die Suspension warm über eine Kanüle auf einer Glasfilterfritte Nummer 4 in einen 1000 ml Rundkolben mit Hahn filtriert. Der weiße Niederschlag wurde mit 10 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum bis zur Trockne eingedampft, wobei 38,9 g (110 %) der Rohverbindung erhalten wurden.

Beispiel 6: Herstellung von Dimethylsilyl(2-Methyl-4(4'-ter.-butyl-phenyl)indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butylphenyl)-indenyl) zirkonium(3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethoxy-1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die verwendeten Mengen waren 5,15 g (22,10 mmol) ZrCl_4 , 100 ml Toluol und 4,1 g THF.

b) Herstellung von bapLi_2

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 2 angegeben. Die verwendeten Mengen waren 7,92 g (22,10 mmol) bapH_2 , 100 ml Toluol, 10 g THF und 16,5 ml 20 Gew.-%ige BuLi-Lösung.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bap})$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 2 angegeben. Die resultierende Suspension wurde auf 85°C erwärmt.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-ind})(2\text{-i-Pr-ind})\text{Li}_2$

In einem trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 13,0 g (21,34 mmol) des Dimethylsilyl-bis-indenyl-Liganden in 120 ml Toluol und 6,0 THF suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden innerhalb von 20 Minuten 16,0 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam zugetropft.

Anschließend wurde auf 80°C erwärmt und weitere 1,5 Stunden gerührt. Schließlich wurde die Suspension auf 85°C erwärmt.

e) Herstellung der Zielverbindung

Die Suspension aus Schritt c) wurde bei 85°C über eine Kanüle innerhalb von mehreren Minuten in die Suspension aus Schritt d) bei 85°C überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde auf 100°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte die nahezu vollständige Bildung der Racematform der Zielverbindung. Die Suspension wurde warm über eine Kanüle auf eine Glasfilterfritte Nummer 4

aufgebracht und in einem 1000 ml Rundhalskolben mit Hahn filtriert. Der Niederschlag wurde mit 10 ml Toluol gewaschen. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck aufkonzentriert, wobei 150 ml des Lösungsmittels entfernt wurden. Der Kolben wurde 25 Tage bei -20°C aufbewahrt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration und Trocknung im Vakuum isoliert, wobei sich insgesamt 14,37 g (58 %) der reinen rac-Form der Zielverbindung ergab.

Beispiel 7: Herstellung von Dimethylsilyl(2-methyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)-indenyl)(2-isopropyl-4-(4'-tert.-butyl-phenyl)indenyl)zirkonium(1,1'-bi-2-phenolat)

a) Herstellung von $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$

Die Herstellung dieser Verbindung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Die verwendeten Mengen waren 7,61 g (32,65 mmol) ZrCl_4 , 120 ml Toluol, 6,5 g THF.

b) Herstellung von bpLi_2

In einen trockenen Inertgas-gespülten 500 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 6,08 g 1,1'-Bi-2-Phenol (bpH_2) in 110 ml Toluol und 6,5 g THF gelöst. Die Lösung wurde auf etwa 4°C im Eisbad abgekühlt, wonach während 15 Minuten 24,5 ml einer 20 Gew.-%igen BuLi-Lösung langsam über den Tropftrichter zugesetzt wurden. Die Suspension ließ man auf Raumtemperatur erwärmen und rührte eine weitere Stunde.

c) Herstellung von $(\text{THF})_2\text{Cl}_2\text{Zr}(\text{bp})$

Die Suspension aus b) wurde unter Stickstoff bei Raumtemperatur innerhalb von mehreren Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus a) überführt. Zurückbleibende Reste von BPLi_2 wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die Suspension wurde 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 85°C erwärmt.

d) Herstellung von $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-(4'-t-Bu-Ph)-ind})(2\text{-i-Pr-4-(4'-t-Bu-Ph)-ind})\text{Li}_2$

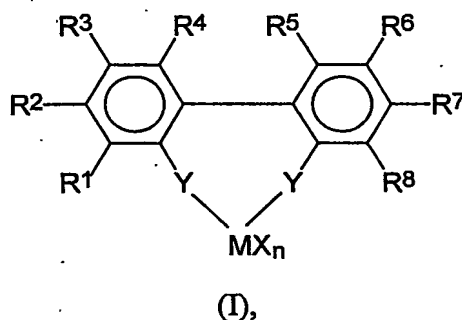
In einem trockenen Inertgas-gespülten 1000 ml Dreihalsrundkolben mit Tropftrichter und Vakuumanschluss mit Hahn wurden 19,0 g der Dimethylsilylbisindenyl-Verbindung in 150 ml Toluol und 8,0 g THF suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden 23,5 ml einer BuLi-Lösung innerhalb von 20 Minuten langsam zugetropft. Anschließend wurde die Suspension auf 60°C erwärmt und eine Stunde gerührt. Danach wurde die Suspension auf 85°C erwärmt.

e) Herstellung der Zielverbindung

Die Suspension aus Schritt c) wurde unter Stickstoff bei 85°C innerhalb von mehreren Minuten über eine Kanüle in die Suspension aus Schritt d) bei 85°C überführt. Zurückbleibende Reste der Zirkoniumverbindung wurden mit 10 ml Toluol ausgewaschen und zugesetzt. Die resultierende Suspension wurde insgesamt 12 Stunden bei 100°C gerührt und anschließend auf etwa 70°C abgekühlt. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte eine nahezu racemoselektive Bildung des Zielkomplexes. Die Reaktionsmischung wurde warm über eine Kanüle auf eine Glasfilterfritte Nummer 4 aufgebracht und in einem 1000 ml Rundkolben mit Hahn filtriert. Das Filtrat wurde unter verringertem Druck aufkonzentriert, wobei 350 ml des Lösungsmittels entfernt wurden. Der Kolben wurde einen Tag bei Raumtemperatur aufbewahrt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde durch Filtration und Trocknung im Vakuum isoliert und ergab 10,95 g der reinen rac-Form der Zielverbindung neben einem Äquivalent-Toluol. Ausbeute: 36 %.

ANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenbiphenolatkomplexen durch Umsetzung von Übergangsmetallkomplexen der allgemeinen Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

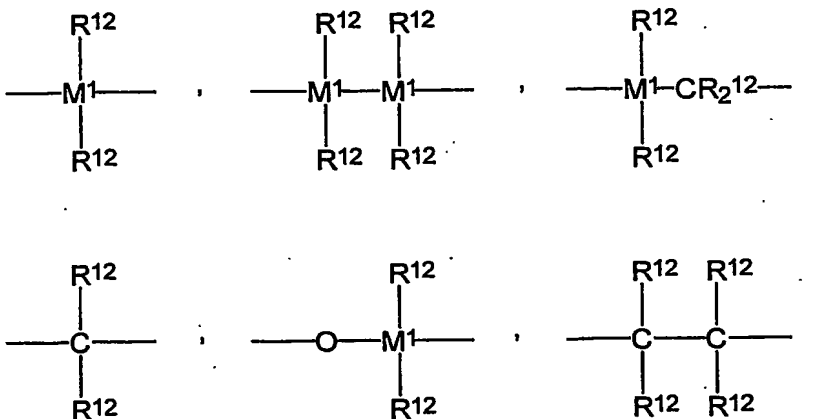
- M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän, Wolfram, sowie Elemente der III. Nebengruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,
- X gleich oder verschieden Fluor, Chlor, Brom, Iod, Wasserstoff, C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, -OR⁹ oder -NR⁹₂, mit R⁹ gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl, C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, Alkylaryl,

n eine ganze Zahl zwischen 1 und 4, wobei n der Wertigkeit von M minus der Zahl 2 entspricht,

$R^1, R^2, R^4, R^5, R^7, R^8$ gleich oder verschieden Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 3- bis 8-gliedriges Cycloalkyl – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Rest tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, Arylalkyl mit 1 bis 10 C-Atomen in Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$, $-N(R^{10})_2$, $-P(R^{10})_2$, oder $Si(R^{10})_3$ mit R^{10} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl, wobei die genannten Reste teilweise oder vollständig mit Heteroatomen substituiert sein können,

R^3, R^6 gleich oder verschieden Wasserstoff, $-OR^{11}$, $-SR^{11}$, $-N(R^{11})_2$, $-P(R^{11})_2$, oder $Si(R^{11})_3$, mit R^{11} , gleich oder verschieden, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

Y gleich oder verschieden



$= \text{BR}^{12}, = \text{AlR}^{12}, -\text{Ge}-, -\text{Sn}-, -\text{O}-, -\text{S}-, = \text{SO}, = \text{SO}_2, = \text{NR}^{12}, = \text{CO}, = \text{PR}^{12}$
oder $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{12}$,

wobei

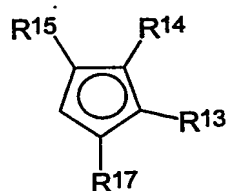
R^{12} gleich oder verschieden Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_1 - C_{10} -Fluoralkyl, C_6 - C_{10} -Fluoraryl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_1 - C_{10} -Alkoxy, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_7 - C_{40} -Arylalkyl, C_8 - C_{40} -Arylalkenyl, C_7 - C_{40} -Alkylaryl bedeuten, oder wobei zwei Reste R^{12} mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M^1 Silicium, Germanium oder Zinn ist,

mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis 250°C .

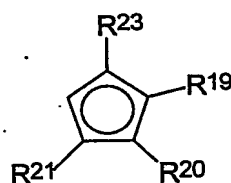
2. Verfahren nach Anspruch 1,
umfassend die folgenden aufeinanderfolgenden Schritte:

a) Deprotonierung von Verbindungen gemäß Formel (IVa) und (IVb)



(IVa)

und



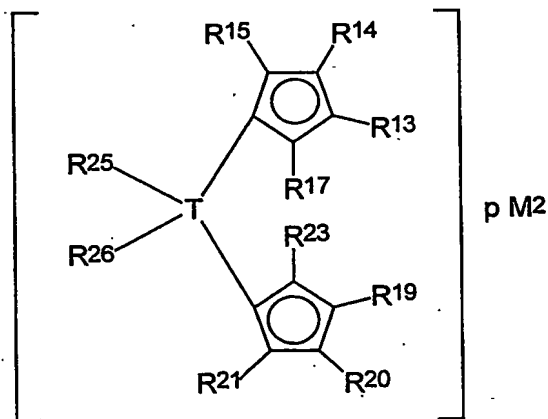
(IVb)

mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels, wobei

$\text{R}^{13}, \text{R}^{14}, \text{R}^{15}, \text{R}^{17}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl sind, wobei benachbarte Reste

- gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{18})_3$, mit
- R^{18} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, und
- $\text{R}^{19}, \text{R}^{20}, \text{R}^{21}, \text{R}^{23}$ gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $\text{Si}(\text{R}^{24})_3$ mit
- R^{24} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

- b) Umsetzung der deprotonierten Verbindungen (IVa) und (IVb) mit einer Verbindung $[\text{T}(\text{R}^{25})(\text{R}^{26})]_m\text{Hal}_2$, wobei Hal für Halogen-Substituenten wie F, Cl, Br oder I steht, sowie anschließende nochmalige Deprotonierung mittels eines geeigneten Deprotonierungsmittels zur Verbindung der Formel (IIIa)



mit
 M^2

ein Alkali- oder Erdalkalimetallion,

wobei

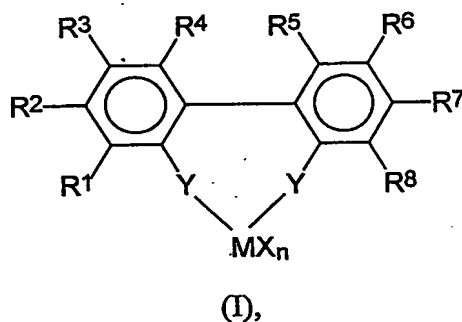
p 1 ist wenn M^2 ein Erdalkalimetallion ist, und 2 ist wenn M^2 ein Alkalimetallion ist, und

T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{25}, R^{26} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl steht, und

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4 steht;

c) Umsetzung der Verbindung gemäß Formel (IIIa) mit einem Übergangsmetallkomplex der Formel (I)



in der die Substituenten und Indizes wie in Anspruch 1 definiert sind.

3. Verfahren nach Anspruch 2,

dadurch gekennzeichnet, dass das Deprotonierungsmittel aus N-Butyllithium, tert.-Butyllithium, Natriumhydrid, Kalium-tert.-butoxid, Grignardreagenzien des Magnesiums, Magnesiumverbindungen wie insbesondere Di-n-Butylmagnesium, (n,s)-Dibutylmagnesium oder anderen geeigneten Erdalkali- oder Alkalimetallalkylverbindungen ausgewählt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3,
dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren ohne Isolierung von Zwischenstufen nach einzelnen Verfahrensschritten durchgeführt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formel (IIIa) M^2 Magnesium und R^{17} und R^{23} Wasserstoff oder C_1 - bis C_{10} -Alkyl, insbesondere Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, i-Butyl, Hexyl; oder C_6 - C_{10} -Aryl, insbesondere Phenyl; oder Trialkylsilyl, insbesondere Trimethylsilyl bedeuten, und $T(R^{25}R^{26})$ für Bis- C_1 - C_{10} -alkylsilyl oder Bis- C_6 - C_{10} -arylsilyl steht, insbesondere für Dimethylsilyl, Diphenylsilyl, 1,2-Ethyandiyl, Methylen; und die Reste R^{13} bis R^{15} und R^{19} bis R^{21} insbesondere ein Indenyltyp-Ringsystem oder ein Benzoindenyltyp-Ringsystem bilden.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung der Cyclopentadienylderivate mit Verbindungen der Formel (I) unter Zusatz von Radikalen oder Radikalbildnern zur Reaktionsmischung erfolgt.

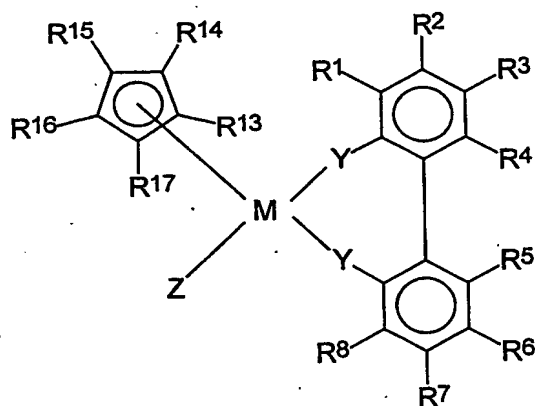
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass R^1 und R^8 in Formel (I) sperrige Substituenten sind.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass R^3 und R^6 in Formel (I) für Methoxy, Ethoxy, Isopropoxy, tert-Butyloxy, Cyclopropyloxy oder Cyclohexyloxy stehen.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Y in Formel (I) gleich sind und Sauerstoff bedeuten.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Cyclopentadienylderivate des Magnesiums oder Lithiums verwendet werden.

11. Racemische Metallocenbiphenolatkomplexe der allgemeinen Formel (II)



(II),

wobei

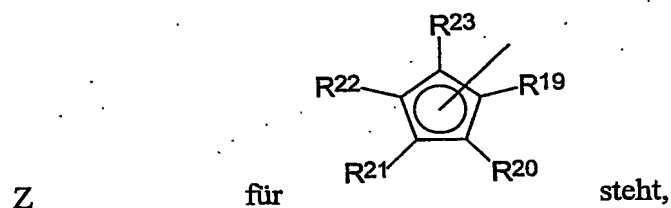
Y, M und R¹ bis R⁸ wie in Anspruch 1 definiert sind, und

R¹³ bis R¹⁷

gleich oder verschieden Wasserstoff, C₁- bis C₂₀-Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C₁- bis C₁₀-Alkyl als Substituent tragen kann –, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder Si(R¹⁸)₃ mit

R¹⁸

gleich oder verschieden C₁- bis C₁₀-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₃- bis C₁₀-Cycloalkyl, und



wobei die Reste

R^{19} bis R^{23} gleich oder verschieden Wasserstoff, C_1 - bis C_{20} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, – das seinerseits ein C_1 - bis C_{10} -Alkyl als Substituent tragen kann –, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder Arylalkyl bedeuten, wobei benachbarte Reste gemeinsam für 4 bis 15 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen können, oder $Si(R^{24})_3$ mit

R^{24} gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl oder C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl,

oder wobei die Reste

R^{16} und Z gemeinsam eine Gruppierung $-[T(R^{25})(R^{26})]_m-E-$ bilden, in der

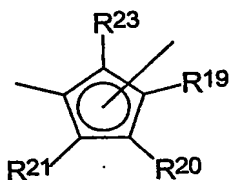
T gleich oder verschieden sein kann und für Silicium, Germanium, Zinn oder Kohlenstoff steht,

R^{25} , R^{26} für Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder C_6 - bis C_{15} -Aryl

m für die Zahlen 1, 2, 3 oder 4, und

E

für



oder A steht, wobei

A



mit R^{27}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl, Alkylaryl oder $\text{Si}(R^{28})_3$

mit R^{28}

gleich oder verschieden C_1 - bis C_{10} -Alkyl, C_6 - bis C_{15} -Aryl, C_3 - bis C_{10} -Cycloalkyl oder Alkylaryl.

8. Racemische Metallocenbiphenolatkomplexe nach Anspruch 7, wobei R^{17} und R^{23} nicht Wasserstoff bedeuten, wenn R^{16} und Z gemeinsam eine Gruppierung $[\text{T}(R^{25})(R^{26})]_m\text{—E—}$ bilden.

9. Verwendung von racemischen Metallocenbiphenolatkomplexen gemäß den Ansprüchen 7 oder 8 als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von racemischen Metallocenbiphenolatkomplexen durch Umsetzung von verbrückten Übergangsmetallkomplexen mit Cyclopentadienylderivaten von Alkali- oder Erdalkalimetallen und Erwärmen des so erhaltenen Reaktionsgemisches auf eine Temperatur im Bereich von -78 bis 250°C , die entsprechenden Metallocenbiphenolatkomplexe sowie deren Verwendung als Katalysatoren oder als Bestandteil von Katalysatoren für die Polymerisation von olefinisch ungesättigten Verbindungen oder als Reagenzien oder Katalysatoren in der stereoselektiven Synthese.